

004653299

WPI Acc No: 1986-156641/198625

XRAM Acc No: C86-066938

Granular adsorbent compsn. for detergent - contg. sodium alumino-silicate zeolite, sodium silicate, (meth)acrylic and/or maleic acid (co)polymer, water and opt. nonionic surfactant

Patent Assignee: HENKEL KGAA (HENK)

Inventor: KOCH O; SEITER W

Number of Countries: 012 Number of Patents: 008

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 3444960	A	19860612	DE 3444960	A	19841210	198625 B
EP 184794	A	19860618	EP 85115577	A	19851207	198625
JP 61138697	A	19860626	JP 85272658	A	19851205	198632
ES 8608924	A	19861216	ES 549771	A	19851210	198707
US 4707290	A	19871117	US 85807065	A	19851209	198748
EP 184794	B	19900314				199011
DE 3576520	G	19900419				199017
JP 94076596	B2	19940928	JP 85272658	A	19851205	199437

Priority Applications (No Type Date): DE 3444960 A 19841210

Cited Patents: A3... 8730; DE 2531961; DE 2652488; DE 3316513; EP 21267; FR 2500475; No-SR. Pub; US 4347152

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
DE 3444960	A		16		
EP 184794	A	G			

Designated States (Regional): AT BE CH DE FR GB IT LI NL

EP 184794	B	G
-----------	---	---

Designated States (Regional): AT BE CH DE FR GB IT LI NL

JP 94076596	B2	6 C11D-003/12	Based on patent JP 61138697
-------------	----	---------------	-----------------------------

Abstract (Basic): DE 3444960 A

Granular adsorbent compsns. having high absorption capacity for liq. to pasty washing and cleansing constituents consists, by wt. of: (a) 60-80 (65-75)% finely crystalline, synthetic, bonded water-contg. Na alumino-silicate of the zeolite A and/or zeolite NaX-type, capable of cation exchange. (b) 0.1-8 (0.5-5) esp. 1-3% Na silicate having compsn. Na₂O:SiO₂=1:2 to 1:3.5, (c) 3-15, (4-12)% acrylic-, methacrylic- and/or maleic acid homo- or copolymer, as the Na- or K salt. (d) 8-18 (10-16)% water, removable at drying temp. 145 deg. C, (e) 0-5 (0.5-4)% nonionic, polyglycol ether gp. contg. surfactant. The adsorbent has average grain-size 0.2-1.2mm. The proportion of grains having size below 0.05 mm does not exceed 2 wt.% and that of grains having size above 2mm does not exceed 5 wt.%. Bulk wt. is 400-700

(500-650) g/l.

ADVANTAGE - The prod. can be used in phosphate-free of low-phosphate washing- and cleansing compsns. and can absorb up to 45 wt.% non-ionic detergents, to form a pourable washing additive.

Abstract (Equivalent): EP 184794 B

A granular adsorbent having a high uptake capacity for liquid or pasty ingredients of detergents and cleaning preparations, characterised by the following constituents: (a) 60 to 80% by weight of a cation-exchanging, finely crystalline, synthetic sodium aluminosilicate containing bound water of the zeolite A and/or zeolite NaX type, (b) 0,1 to 5% by weight of sodium silicate consisting of Na_2O and SiO_2 in a ratio of 1:2 to 1:3.5, (c) 3 to 15% by weight of a homopolymeric or copolymeric acrylic acid, methacrylic acid and/or maleic acid in the form of the sodium or potassium salt, (d) 8 to 18% by weight of water removable at a drying temperature of 145 deg. C, (e) 0 to 5% by weight of a nonionic surfactant containing polyglycol ether groups, the adsorbent having an average grain size of from 0.2 to 1.2 mm and the fraction having a grain size of less than 0.05 mm amounting to no more than 2% by weight and the fraction having a grain size of more than 2 mm amounting to no more than 5% by weight of the powder density being in the range of from 400 to 700 g/l. (9pp)

Abstract (Equivalent): US 4707290 A

Spray-dried granular adsorbent has high uptake capacity for liq. ingredients of detergents and cleaning preps.

Compsn. comprises (a) 60-80wt.% of cation-exchanging synthetic aluminosilicate zeolite A and/or zeolite X, contg. water of hydration; (b) 0.05-3wt.% of sodium silicate having $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ mol. ratio of 1:2-3.5; (c) 3-15wt.% of homopolymer of acrylic acid, methacrylic acid, or maleic acid, (or copolymer made by polymerising a mixt. contg. 1 or more of them) of mol. wt. 1,000-150,000; (d) 8-18wt.% of water removable at 145 deg. C; and (e) 5wt.% or less of nonionic surfactant. Adsorbent has particles of size 0.2-1.2 mm, having bulk density of 400-700g per l.

USE - In low-phosphate or phosphate-free detergents and cleaning preps. (7pp) j

Title Terms: GRANULE; ADSORB; COMPOSITION; DETERGENT; CONTAIN; SODIUM; ALUMINO; SILICATE; ZEOLITE; SODIUM; SILICATE; METHO; ACRYLIC; MALEIC; ACID; CO; POLYMER; WATER; OPTION; NONIONIC; SURFACTANT

Index Terms/Additional Words: METHACRYLIC; COPOLYMER

Derwent Class: A14; A97; D25; E33; E34

International Patent Class (Main): C11D-003/12

International Patent Class (Additional): B01J-020/18; C11D-001/72;

C11D-003/37; C11D-017/06

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A04-F04; A04-F05; A10-E21B; A12-S09; A12-W11D; D11-A03A; D11-B06; D11-B11; D11-B19; D11-D03; E31-P02B; E31-P05C

Plasdoc Codes (KS): 0037 0044 0047 0231 0409 0411 0412 0416 0418 0419 0619

0906 1279 1415 1417 1418 1588 1592 1981 3198 2002 2007 2014 2575 2701

Polymer Fragment Codes (PF):

001 014 034 039 04- 06- 074 075 076 077 086 09- 10& 101 104 105 147 155
157 198 230 231 240 244 245 252 27& 28& 31- 336 52& 532 537 603 678
688 720

Chemical Fragment Codes (M3):

01 A100 A111 A313 A940 A980 B114 B701 B712 B720 B831 C108 C802 C803
C804 C805 C807 M411 M781 M903 Q130 Q273 Q506 R032
02 A111 A940 B114 B701 B712 B720 B831 C108 C802 C803 C804 C805 C807
M411 M781 M903 M910 Q130 Q273 R032

Derwent Registry Numbers: 1543-U

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-138697

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)6月26日

C 11 D 3/00
B 01 J 20/18
C 11 D 3/12
3/37

6660-4H
7106-4G
6660-4H
6660-4H

審査請求 未請求 発明の数 2 (全8頁)

⑮ 発明の名称 粒状吸着剤及びその製造法

⑯ 特 願 昭60-272658

⑰ 出 願 昭60(1985)12月5日

優先権主張 ⑱ 1984年12月10日 ⑲ 西ドイツ(DE) ⑳ P3444960.4

㉑ 発 明 者 ヴォルフガング・ザイ ドイツ連邦共和国ノイス21・ローアベールヴェーク 7
ター㉒ 発 明 者 オットー・コツホ ドイツ連邦共和国ライヒリンゲン・フォーゲルグアルテ
15㉓ 出 願 人 ヘンケル・コマンディ ドイツ連邦共和国デュッセルドルフ1・ヘンケルシュトラ
ートゲゼルシャフト・
アウフ・アクチエン
ーセ 67

㉔ 代 理 人 弁理士 矢野 敏雄 外1名

明 細 書

オン性界面活性剤 0～5重量%

1 発明の名称

粒状吸着剤及びその製造法

2 特許請求の範囲

1. 液状ないしペースト状の洗浄剤成分及び清
浄剤成分に対して高い吸着能力を有する粒状
吸着剤において、次の成分：

(a) カチオン交換能力を有する、微結晶性で
合成の、結合水含有する、ゼオライトA
及び/又はゼオライトNaXの型のアルミノ
珪酸ナトリウム 60～80重量%、

(b) 組成 $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 1:2 \sim 1:3.5$ の珪
酸ナトリウム 0.1～5重量%、

(c) ナトリウム塩又はカリウム塩の形の単独
重合体又は共重合体のアクリル酸、メタク
リル酸及び/又はマレイン酸

3～15重量%、

(d) 14.5℃の乾燥温度で除去可能な水

8～18重量%、

(e) ポリグリコールエーテル基を有する非イ

2. 次の成分：

成分(a) 65～75重量%、

成分(b) 0.2～3重量%、

成分(c) 4～12重量%、

成分(d) 10～16重量%、

成分(e) 0.5～4重量%

を含有する、特許請求の範囲第1項記載の薬
剤。

3. 粒子少なくとも80重量%、殊に少なくと
も90重量%が0.1～1.2mmの大きさを有し、
この場合0.1～0.05mmならびに1.2～2mm
の粒子の含分は、10重量%、殊に5重量%
を越えない、特許請求の範囲第1項又は第2

項に記載の薬剤。

4. 嵩重量が500～650g/m³である、特許請求の範囲第1項又は第2項に記載の薬剤。
5. 成分(a)の含量が1～3重量%である、特許請求の範囲第1項から第4項までのいずれか1項に記載の薬剤。
6. 成分(a)がポリアクリル酸又はそのマレイン酸との共重合体からなる、特許請求の範囲第1項から第4項までのいずれか1項に記載の薬剤。
7. 少なくとも1つの非イオン性界面活性剤ならびにその洗浄剤及び清浄剤において常用の他の添加剤との混合物で処理生成物に対して2～45重量%で含まれている、特許請求の範囲第1項から第6項までのいずれか1項に記載の薬剤。
8. 添加剤が酵素、殺生剤、酸性白土、増白剤、蛍光増白剤ならびにアニオン性界面活性剤及びカチオン性界面活性剤の種類の化合物から選択されている、特許請求の範囲第7項記載

成分、殊に液状ないしは40℃よりも低い温度で溶融する非イオン性界面活性剤に対して高い吸収能力を有する粒状吸着剤に関する。

従来技術：

非イオン性界面活性剤は、周知のように、極めて高い清浄能力を有し、このことは、この非イオン性界面活性剤を殊に冷水用洗浄剤ないしは60℃-洗浄剤に使用するのに適当なものである。しかし、その含量は、噴霧乾燥による一般に普通の洗浄剤製造の際に本質的に8～10重量%を超えて上昇させることができない。それというも、それはとにかく噴霧乾燥の際の過大な凝形成ならびに噴霧粉末の不足せる流動性を生じるからである。従つて、液状ないしは溶融した非イオン性界面活性剤を先に噴霧乾燥した粉末上に混合するかないしは担体物質上に噴霧するような方法が開発された。担体物質としては、特に、殊に噴霧乾燥した糊酸塩、糊酸塩ないしは過糊酸塩、アルミノ珪酸ナトリウム（ゼオライト）、二酸化珪素（エーロジル）

の薬剤。

9. 非イオン性界面活性剤ないしは添加剤で処理した吸着剤が微粉状被覆剤で被覆されている、特許請求の範囲第1項から第8項までのいずれか1項に記載の薬剤。

10. 液状ないしペースト状の洗浄剤成分及び清浄剤成分に対して高い吸収能力を有する粒状吸着剤の製造法において、水50～65重量%を含有する、成分(a)～(e)ならびに場合によつては(e)の水性配合物をノズルにより沈殿空間中に噴霧し、150～280℃の入口温度及び50～120℃の出口温度を有する乾燥ガスにより145℃で除去しうる8～18重量%の含水量に乾燥することを特徴とする、粒状吸着剤の製造法。

3 発明の詳細な説明

産業上の利用分野：

本発明は、特に糊酸塩不含ないしは糊酸塩含有の洗浄剤及び清浄剤に使用するのに適した、液状ないしペースト状の洗浄剤成分及び清浄剤

又は一定の方法で先に製造された塩混合物が提案されたが、しかし全ての公知の薬剤は、ある程度の欠点を有する。糊酸塩は、その富栄養化特性のために屢々不都合となる。糊酸塩ないしは過糊酸塩は、液状物質に対して制限された吸収能力のみを有し、このことは、微粒状ゼオライトにも当てはまり、珪藻土及びエーロジルのような特殊な吸着剤は、灰分を洗浄剤中ないしは清浄化すべき物質上で上昇させ、洗浄作用に対しては全く寄与しない。

多数の成分からなりかつ多くの場合に噴霧乾燥によつて得られる吸着性担体粒子は、例えば米国特許明細書第3849327号、同第3886098号及び同第3838027号ならびに同第4269722号（西ドイツ国特許明細書第2742683号）の記載から公知である。しかし、この殊に非イオン性界面活性剤の吸着を發揮する担体粒子は、著量の糊酸塩を含有し、このことは、その使用法を制限する。糊酸塩不含の担体粒子は、西ドイツ国特許明細

特第3206265号の記載から公知である。この珪酸塩不含の担体粒子は、炭酸ナトリウムないしは炭酸水素ナトリウム25～52多、ゼオライト10～50多、珪酸ナトリウム0～18多及びペントナイト1～20多ないしはポリアクリレート0.05～2多からなる。しかし、炭酸塩の高い含量は、硬水中での炭酸カルシウムの形成を有利なものにし、ひいては紡織繊維上での皮膜の形成ないしは洗濯機中の発熱体を有利なものにする。更に、前記した担体粒子の吸収能力は制限されている。混合される液状ないしは膠状非イオン性界面活性剤の含量が25重量多よりも多い場合には、生成物の流動性は著しく減少し、30重量多を越えると不満足なものになる。

発明が解決しようとする問題点：

従つて、前記欠点を阻止しかつなお高い吸着能力を有する粒状吸着剤を開発するという課題が存在した。

問題点を解決するための手段：

る粒径を有する含分は、5重量多よりも多くなく、かつ炭重量は、400～700g/m²であることを特徴とする。

60～80重量多、特に65～75重量多の含量で存在している成分(a)は、結合水を含有する、特にゼオライトA型の合成アルミノ珪酸ナトリウムからなる。更に、ゼオライトNaX及びそのゼオライトNaAとの混合物は使用することができ、この場合この種の混合物中のゼオライトNaXの含量は、有利に30多よりも低く、特に20多よりも低い。適当なゼオライトは、30μを越える大きさを有する粒子を全く有さず、少なくとも80多が10μ未満の大きさの粒子からなる。西ドイツ国特許明細書

第2412837号の記載により測定されるこのゼオライトのカルシウム結合能力は、100～200mg CaO/gの範囲内にある。

成分(b)は、組成 $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 2 \sim 1 : 3.5$ 、特に $1 : 2.5 \sim 1 : 3.3$ の珪酸ナトリウムからなる。また、異なるアルカリ含量を有す

本発明の対象は、液状ないしペースト状の洗浄剤成分及び清浄剤成分に対して高い吸収能力を有する粒状吸着剤であり、この粒状吸着剤は、次の成分：

- (a) カチオン交換能力を有する、微結晶性で合分、結合水を含有する、ゼオライトA及び／又はゼオライトNaXの型のアルミノ珪酸ナトリウム 60～80重量多、
 - (b) 組成 $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 2 \sim 1 : 3.5$ の珪酸ナトリウム 0.1～5重量多、
 - (c) ナトリウム塩又はカリウム塩の形の単独重合体又は共重合体のアクリル酸、メタクリル酸及び／又はマレイン酸 3～15重量多、
 - (d) 145℃の乾燥温度で除去可能な水 8～18重量多、
 - (e) ポリグリコールエーテル基を有する非イオン性界面活性剤 0～5重量多
- を含有し、この場合吸着剤は、0.2～1.2μmの平均粒径を有し、0.05μm未満の粒径を有する含分は、2重量多よりも多くなく、2μmを越え

る珪酸塩の混合物、例えば $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 2$ と、 $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 2.5 \sim 3.3$ とからの混合物を使用することもできる。珪酸ナトリウムの含量は、0.1～5重量多、特に0.2～3重量多である。

成分(a)は、単独重合体及び／又は共重合体のカルボン酸ないしはそれらのナトリウム塩又はカリウム塩からなり、この場合には、ナトリウム塩が有利である。適当な単独重合体は、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸及びポリマレイン酸である。適当な共重合体は、アクリル酸とメタクリル酸とのようなものであるかないしはアクリル酸、メタクリル酸又はマレイン酸と、ビニルエーテル、例えばビニルメチルエーテルもしくはビニルエチルエーテル、さらにビニルエステル、例えばビニルアセテートもしくはビニルプロピオネート、アクリルアミド、メタクリルアミド及びエチレン、プロピレン又はスチロールとの共重合体である。成分の1つが吸着能力を全く有しないかかる共重合体の塩の場合、

その含量は、十分な水溶性に因連して70モル多よりも多くなく、特に60モル多未満である。例えば、欧州特許明細書第25551号に特性表示がなされているような、アクリル酸ないしはメタクリル酸と、マレイン酸との共重合体は、特に好適であることが判明した。これは、アクリル酸ないしはメタクリル酸40~90重量多及びマレイン酸60~10重量多を含有する共重合体である。特に有利なのは、アクリル酸45~85重量多及びマレイン酸55~15重量多が存在しているような共重合体である。

単重合体ないしは共重合体の分子量は、一般に1000~150000、特に1500~100000である。吸着剤に対するそれらの含量は、3~15重量多、特に4~12重量多である。多量ないしはその塩の含量が上昇すると、摩滅に対する粒子の安定性は増大する。4~5重量多の含量の場合には、既に十分な耐摩滅性が達成される。多量ないしはその塩8~12重量多を有する混合物は、最適な摩滅性を

有する。アルキルフェノールポリグリコールエーテルは、使用することができる。最後に、プルロニクス(Pluronic[®])の表示で市販されている、エチレンオキッドとプロピレンオキッドとからのブロック重合体も当てはまる。非イオン性界面活性剤は、通常、粒状吸着剤を製造する際に、界面活性剤が分散液安定剤として作用するようなゼオライト-水性分散液から出発する場合に存在する。詳細な場合には、非イオン性界面活性剤は、西ドイツ国特許明細書第2527388号に記載されているように、全部又は部分的に他の分散液安定剤によつて代えることもできる。

吸着剤の平均粒度は、0.2~1.2 μ であり、この場合0.05 μ を下回る粒子の含量は、2重量多よりも多くなく、2 μ を上回る粒子の含量は、5重量多よりも多くない。特に、粒子の少なくとも80重量多、殊に少なくとも90重量多は、0.1~1.2 μ の大きさを有し、この場合0.1~0.05 μ の粒子の含量は、10重量多よりも多くなく、殊に5重量多よりも多くなく、

有する。

145 $^{\circ}$ Cの乾燥温度で除去可能な含水量は、8~18重量多、特に10~16重量多である。高い温度で遊離される、ゼオライトによつて結合された水の他の含分は、この値で含有されていない。

吸着剤は、非イオン性界面活性剤を任意の成分として5重量多まで、特に0.5~4重量多の含量で含有することができる。適当な非イオン性活性剤は、殊に12~18個の炭素原子及び3~10個のエチレングリコールエーテル基を有する線状又はメチル分枝鎖状(オキシ基)アルコールのエトキシ化生成物である。更に、疎水基中のO-原子数及びグリコールエーテル基に因連して記載した脂肪アルコールエトキシレートに相当する、ビシナルのジオール、アミン、チオアルコール及び脂肪族アミドのエトキシ化生成物は、使用することができる。更に、アルキル基中の5~12個のO-原子及び3~10個のエチレングリコールエーテル基を有す

同様に1.2~2 μ の粒子の含量は、10重量多よりも多くなく、殊に5重量多よりも多くない。吸着剤の嵩重量は、400~700g/l、特に500~650g/lである。

この薬剤は、本質的に、極めて良好な流動挙動を有する、丸味をつけた粒子からなる。この極めて良好な流動挙動は、液状ないしは半液状洗浄剤成分、殊に非イオン性界面活性剤の、吸着質に対して40重量多までであることができる大きい含量を有する粒子が含まれている場合にもなお与えられている。この性質の点でこの粒子は、これまで知られていた、洗浄剤及び清浄剤に対して使用しうるものと提案された担体粒子材料よりも卓越している。

更に、本発明の対象は、本発明による粒状吸着剤の製造法である。この方法は、水50~65重量多を含有する、成分(a)~(e)ならびに場合によつては(f)の水性配合物をノズルにより洗脱空間中に噴霧し、150~280 $^{\circ}$ Cの入口温度及び50~120 $^{\circ}$ Cの出口温度を有する乾燥

ガスにより145℃で除去しうる8~18重量%の含水量に乾燥乾燥することを特徴とする。

水性配合物の含水量は、55~62重量%であるのが有利である。その温度は、有利に50~100℃であり、粘度は5000~20000 mPa・sである。噴霧圧は、多くの場合20~120バール、特に30~80バールである。噴霧すべき配合物以外に圧縮空気を導入することもできる二物質流ノズルを使用するのが有利である。一般に、燃料ガス又は燃料油を燃焼させることによつて得られる乾燥ガスは、特に向流で導かれる。水性配合物を塔の上部で多数の高圧ノズルを介して噴霧するような所謂乾燥塔を使用する場合に、環状通路(すなわち、塔の下部中の入口の直前)内で測定された入口温度は、150~280℃、特に180~250℃、殊に190~250℃である。塔を去る、湿分で負荷された湿ガスは、通常50~120℃、特に55~105℃の温度を有する。

吸着剤を非イオン性界面活性剤で含浸させな

る2重量%の含量で使用することができる。例えば、微粉状ゼオライト、珪酸エーロゲル(エーロジル(Aerosil[®]))、無色又は着色顔料、例えば二酸化チタンならびに既に粒子もしくは洗剤粒子を粉化するために提案された他の粉末材料、例えば微粉状トリポリ珪酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、珪酸マグネシウム及びカルボキシメチルセルローズが当てはまる。

粒状吸着剤は、添加剤の施与後に水溶性重合体からの被膜で被覆することもできる。使用可能な被覆剤は、例えば水溶性セルロースエーテルであるかないしは成分(ii)として挙げた重合体ならびにポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン及びポリアクリルアミドである。

吸着すべき添加剤は、公知の非イオン性界面活性剤からなることができ、例えばそれは、通常洗淨剤及び清淨剤に使用される。他の適当な添加剤は、洗淨剤及び清淨剤の浄化能力を殊に脂肪汚染物に比して改善しかつこうして1つの粒状清淨剤に問題なしに合体させることができ

なければならない場合には、この非イオン性界面活性剤は、なお熱い噴霧生成物上に噴霧することができるとばかりでなく、既に冷却されたかないしは冷却後に再び加熱される噴霧生成物上に噴霧することもできる。粒子の耐摩滅性及び形状不安定性は、記載した量比を維持するかないしは製造条件を維持する際に、液細含分又は粗大団塊の形成を生じることなしに新しく調製された、殊に冷却された、場合によつては再び加熱された完成粒子を普通の噴霧混合条件下で液状添加剤で処理し、混合し、かつ運搬することもできるような程度の高さである。

液状添加剤の施与後、粒子は、場合によつてはなお微粒状粉末と一緒に噴霧することができるかないしは表面で被覆することができる。それによつて、流動性は、なおさらに改善され、嵩高重量を僅かに上昇させることができる。適当な粉化剤は、0.001ないし最高で0.1%、特に0.05%未満の粒度を有し、添加剤で負荷する吸着剤に対して0.03~3重量%、特に0.05

るような有機溶剤である。しかし、また酵素、殺生剤、芳香物、酸性白土、増白剤、螢光増白剤及びアニオン性又はカチオン性界面活性剤のような敏感な物質は、有機溶剤中ないしは液状又は溶融非イオン性界面活性剤中に予め溶解したかないしは分散させた後に吸着剤に混入させることができる。この物質は、溶剤ないしは分散剤と一緒に多孔性粒子中に侵入し、こうして他の粉末成分粒子との相互作用から保護されている。

本発明による吸着剤は、噴霧乾燥の代りに精造造粒によつて、例えば粉末状ゼオライト(i)、珪酸ナトリウム(ii)の水溶液及び重合体カルボン酸(iii)もしくはその塩の水溶液を渦動床中に導入し、その中で造粒し、かつ乾燥することにより得ることもできる。この精造造粒は、連続的にもパツタ法でも実施することができる。

実施例：

次に、本発明を実施例につき詳説する：

1. 攪拌装置を装備した配合物容器中で次の成

分を混合した：

ゼオライト NaA 45.0 重量多、エチレンオキシド5モルと反応させた $O_{12} \sim O_{18}$ -脂肪アルコール1.5 重量多、NaOH 0.3 重量多及び水53.2 重量多を含有する分散液

302.2 kg、

アクリル酸-マレイン酸-共重合体-ナトリウム塩の40 重量多の溶液 45.0 kg、

組成 $Na_2O : SiO_2 = 1 : 3.3$ の珪酸ナトリウムの34.5 重量多の溶液 11.3 kg、

軟化水 41.5 kg。

使用したゼオライトは、1~8 μ の粒度を有し、この場合8 μ を超える含量は、6 重量多であつた。20 μ を超える含量は、存在しなかつた。ポリカルボン酸としては、分子量70000を有する、アクリル酸とマレイン酸とからの共重合体〔ソカラン (Sokalan[®])〕がナトリウム塩の形で使用された。

82 $^{\circ}$ の温度及び9500 mPa \cdot s の粘度を有する懸濁液を40気圧の圧力で塔中に噴霧し、

霧混合装置〔レーディゲ (LÖDIGE) -ミキサー〕中で非イオン性界面活性剤の溶液された混合物を噴霧した。吸着剤の温度は20 $^{\circ}$ であり、界面活性剤溶液の温度は50 $^{\circ}$ であつた。界面活性剤混合物は、5個のEO (エチレンオキシド基) を有する牛脂アルコール30.1 重量多、14個のEOを有する牛脂アルコール34.6 重量多及び7個のEOを有するオレイルアルコール-セチルアルコール混合物35.3 重量多 (炭素価53) からなつていた。

比較のために、強い、非イオン性界面活性剤を吸着するために特別に開発された、市販のトリポリ磷酸ナトリウム〔アルムホス・エル (Thermphos L[®])〕、極めて高い吸着能力を有する、噴霧乾燥した炭酸ナトリウム-重炭酸ナトリウム-混合物を基礎とする市販の吸着剤〔スノーライト (Snowlite[®])〕及び本発明により使用されたゼオライトの場合と同じ粒子スペクトルを有する、噴霧乾燥した粉末状ゼオライト NaA が使用された。

この塔中で226 $^{\circ}$ の温度(環状通路内で測定した)を有する乾燥ガスを噴霧生成物との向流で導いた。乾燥ガスの出口温度は57 $^{\circ}$ であつた。噴霧塔を去る粒状吸着剤は、次の組成を有した：

ゼオライト NaA 74.5 重量多 (無水物質68.4 重量多に相当)、

共重合体-Na-塩 9.0 重量多、

珪酸ナトリウム 2.0 重量多、

水 12.2 重量多 (145 $^{\circ}$ で除去可能)、

エトキシ化脂肪アルコール 2.3 重量多。

諸分析によつて測定された粒子スペクトルにより、次の重量分布が得られた：

	1.6を超える	0.8まで	0.4まで	0.2まで	0.1まで	0.1より下
重量多	0	1	37	53	9	0

標準状態の気体1 μ の重量は550 g/ μ であつた。

粒子に、水平に対して傾いた、混合機関及び噴霧ノズルを装備した円筒形ドラムからなる噴

霧乾燥塔を測定するために、粉末1 μ を次の寸法を有する、流出口で閉鎖された漏斗中に充填した。

上部開口の直径	150 mm
下部開口の直径	10 mm
円錐形漏斗部分の高さ	230 mm
下に取付けた円筒形部分の高さ	20 mm
円錐形部分の傾斜角(水平方向に対して)	73 $^{\circ}$

比較物質として、次の粒子スペクトルを有する乾燥海浜砂を選択した。

	1.5を超えて	0.8まで	0.4まで	0.2まで	0.1まで
重量多	0.2	11.9	54.7	30.1	3.1

流出口を解放した後の乾燥砂の流出時間は、100多で評価された。

非イオン性界面活性剤の噴霧量、処理した粉末の嵩密度及び流動試験の結果は、図1表から認めることができる。この場合には、流動挙動は処理物質を噴霧混合装置から搬出してから

24時間後に初めて測定するのが有利であるので、担体粒子中への非イオン性界面活性剤の拡散は、該時間を必要とすることが判明する。更に、比較生成物は何れも非イオン性界面活性剤40重量多を吸収するのに不適当であり、本発明による生成物は、この添加量で24時間後に普通の組成の噴霧乾燥した洗淨剤の流動性の大きさの程度にある良好な流動性を有することが判明する。この場合、非イオン性界面活性剤の本発明による試料の実際の含量は、なお2.3重量多の値だけ比較試料の含量よりも高いことを考慮することができる。それというのも、既に実施例1による担体粒子は、この量の非イオン性界面活性剤を含有しているからである。従つて、本発明による薬剤が卓越していることは明らかである。

表 1

吸 着 剤	担体粒子 重量多	試 料 g/l		試 料 重量多
		15分後	24時間後	
実施例1による薬剤	25	611	580	80
	35	715	685	100
	40	721	719	0
トリポリリン酸塩担体	30	630	491	0
	25	595	575	85
	35	656	640	81
スノーライト (Snowlite®)	40	585	553	0
	25	780	776	0
	35	780	776	0

2. 実施例1の記載と同様にして、水35重量多を含有する懸濁液を噴霧乾燥した。この懸濁液の温度は83.5℃であり、粘度はこの温度で9200 mPa・sであつた。乾燥ガスは、塔の入口で230℃の温度を有し、塔の出口で58℃の温度を有した。噴霧乾燥した吸着性顆粒は、次の組成を有した：

ゼオライトNaA（無水物質に対して）	46.7重量部
共重合体（ナトリウム塩）	5.0重量部
硫酸ナトリウム	0.14重量部
エトキシ化牛脂アルコール（5個のEO）	1.56重量部
硫酸ナトリウム	0.6重量部
水	13.6重量部（その中で8.9重量部は145℃で除去可能）

67.6重量部

使用したゼオライトは、1～8μの粒度を有し、この場合8μを超える含分は、6重量多であつた。20μを超える含分は、存在しなかつた。ポリカルボン酸としては、平均的分子重70000を有するアクリル酸とマレイン酸と

からの共重合体〔ソカラン（Sokalan®）OP 5〕がナトリウム塩の形で使用された。エトキシ化脂肪アルコールとしては、エチレンオキッド5モル（EO）と反応させた牛脂アルコール（セチルアルコール30多、ステアリルアルコール70多）が使用された。

簡分析によつて測定された粒子スペクトルは、次の重量分布を生じた：

重量%	1.6を越えて	0.8まで	0.4まで	0.2まで	0.1まで	0.1より下
	0	2	40	50	8	0

標準状態の気体1μの重量は540g/μであつた。

顆粒67.6重量部に、水平方向に対して傾いた、混合機関及び噴霧ノズルを装備した円筒形ドラムからなる噴霧混合装置〔レーディゲ（LÉDIGE）-マキナー〕中で非イオン性界面活性剤の溶解混合物で噴霧した。顆粒の温度は20℃であり、界面活性剤溶解液の温度は50℃であつた。界面活性剤混合物は、5個のEO

を有する牛脂アルコール4.1重量部、5個の20
を有するラウリルアルコール-ミリスチルアル
コール混合物20重量部(2:1)、及び7個
の20と反応させたオレイルアルコール-セチ
ルアルコール混合物8.3重量部からなっていた。
冷却後、粘着しない粒状生成物が得られ、その
流動性は、液状非イオン性界面活性剤全部で
34重量%の含量にも拘らず顕著であり、かつ
試験範囲内で実施例1による値に相当した。当
重量は740g/gであつた。

代理人 弁護士 矢野 敏 雄

